

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100119

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C01F 11/02

(21)Application number : 07-260534

(71)Applicant : OKUTAMA KOGYO KK

(22)Date of filing : 06.10.1995

(72)Inventor : SATO TOSHIHARU
NISHIGUCHI HIROYUKI
SHIGESU TETSUSHI

(54) PRODUCTION OF DRIED POWDER OF CALCIUM HYDROXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain dried powder of calcium hydroxide simply, efficiently and industrially without admixture of coarse particles by finely granulating single granules of dried powder of calcium hydroxide excellent in reaction activity.

SOLUTION: In the method for producing dried powder of calcium hydroxide by adding water and an organic solvent to retard a slaking reaction to calcium oxide and carrying out a slaking reaction, a mixture of calcium oxide ground by a dry method and the organic solvent is ground in a wet state and the prepared suspension is slaked with water. In the operation, the wet grinding is carried out at two stages of primary grinding and secondary grinding. After the wet grinding, the ground powder is classified to remove coarse particles, the wet grinding and the slaking are performed by different apparatuses. The ratio of water to calcium oxide is $\leq 40\text{wt.}\%$. After the slaking, the powder is aged, heated to preferably vaporize and remove water and the organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 0 0 1 1 9

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 4 月 1 5 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01F 11/02	ZAB		C01F 11/02	ZAB Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 2 6 0 5 3 4

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 1 0 月 6 日

(71) 出願人 3 9 0 0 2 0 1 6 7

奥多摩工業株式会社

東京都渋谷区千駄ヶ谷 5 丁目 3 2 番 7 号

(72) 発明者 佐藤 俊治

東京都福生市加美平 3 - 3 7 - 1

(72) 発明者 西口 浩之

東京都青梅市野上町 3 - 6 - 3 3 - 2 0 2

(72) 発明者 重巢 哲史

東京都青梅市河辺町 1 0 - 1 1 - 7 ラフ

イーネ河辺 2 0 4

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反応活性に優れた水酸化カルシウム乾燥粉体を、その単粒子を細粒化し、かつ粗粒を混入させることなく、簡単に効率よく工業的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 酸化カルシウムに水及び消化反応を遅延させる有機溶媒を添加し、消化反応を行い、水酸化カルシウム乾燥粉体を製造する方法において、乾式粉碎された酸化カルシウムと上記有機溶媒との混合物を湿式粉碎したのち、得られた懸濁液に水を加え消化する。その際、湿式粉碎を一次粉碎及び二次粉碎の 2 段階で行い、湿式粉碎後に分級を行って粗粒を除去し、湿式粉碎と消化を別個の装置で行い、酸化カルシウムに対する水の使用割合を 4 0 重量%以下とし、消化後、熟成加熱して水及び有機溶媒を気化除去するのがよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化カルシウムに水及び消化反応を遅延させる有機溶媒を添加し、消化反応を行い、水酸化カルシウム乾燥粉体を製造する方法において、乾式粉碎された酸化カルシウムと上記有機溶媒との混合物を湿式粉碎したのち、得られた懸濁液に水を加え消化することを特徴とする水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法。

【請求項 2】 湿式粉碎と消化を別個の装置で行う請求項 1 記載の水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法。

【請求項 3】 酸化カルシウムに対する水の使用割合が 40 重量%以下である請求項 1 又は 2 記載の水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法。

【請求項 4】 湿式粉碎を一次粉碎及び二次粉碎の 2 段階で行う請求項 1、2 又は 3 記載の水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法。

【請求項 5】 湿式粉碎後に分級を行って粗粒を除去する請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法。

【請求項 6】 消化後、熟成し、かつ加熱して水及び有機溶媒を気化させて除去する請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に亜硫酸ガスのような硫黄酸化物、塩化水素やフッ化水素のようなハロゲン化水素、硫化水素などの酸性排ガスや、ゴミ焼却場や工場の酸性排ガスや酸性排液の中和・除去剤として好適に用いられる、反応活性に優れた水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸性排ガスの中和・除去剤として水酸化カルシウムが用いられているが、この水酸化カルシウムは SO_x やハロゲン化水素との反応活性が低く、酸性排ガスに対してその 2～5 倍当量という多量が必要になるのを免れない。そこで、最近、反応活性に富む水酸化カルシウムの製造方法として、アルコールなどの有機溶媒を用いる方法が提案されている（例えば特公平 6 - 8194 号公報、特開平 5 - 193997 号公報）。しかしながら、この方法は、酸化カルシウムに水と有機溶媒を添加して攪拌するだけであるため、単粒子が細かくなならない上に、粗粒の水酸化カルシウムの混入を免れないという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来法の欠点を克服し、反応活性に優れた水酸化カルシウム乾燥粉体を、その単粒子を細粒化し、かつ粗粒を混入させることなく、簡単に効率よく工業的に製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、酸性排ガ

スなどとの反応活性に優れた水酸化カルシウム乾燥粉体の工業的製造法を開発するために種々研究を重ねた結果、酸化カルシウム乾式粉碎物と消化反応を遅延させる有機溶媒との混合物を湿式粉碎してから、水を加え消化反応を行うことにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、酸化カルシウムに水及び消化反応を遅延させる有機溶媒を添加し、消化反応を行い、水酸化カルシウム乾燥粉体を製造する方法において、乾式粉碎された酸化カルシウムと上記有機溶媒との混合物を湿式粉碎したのち、得られた懸濁液に水を加え消化することを特徴とする水酸化カルシウム乾燥粉体の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明において原料に用いる酸化カルシウムは乾式粉碎されたものであれば特に制限はないが、好ましくは石灰石をロータリーキルン炉、バッケンパッハ炉、流動焙焼炉で焼成したのち、ケージミル、パイプローミル、ボールミル、ディスクミルなどの乾式粉碎機で粉碎し、篩分けなどで分級したものが挙げられる。この乾式粉碎された酸化カルシウムは、通常 20～300 μm 、好ましくは 20～110 μm の累積 50% 平均粒子径を有する。

【0007】 本発明においては、この乾式粉碎された酸化カルシウムを消化反応を遅延させる有機溶媒と混合し、この混合物を湿式粉碎することが必要である。消化反応を遅延させる有機溶媒としては、例えばアルコール、ケトン、エーテル、アルデヒドなどが挙げられ、中でもアルコール、好ましくは沸点が水の沸点よりも低い、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、特にメタノール及び／又はエタノールが好ましい。この酸化カルシウムと有機溶媒の混合割合は、重量比で通常 1 : 1～1 : 6、好ましくは 1 : 1～1 : 4 の範囲で選ばれる。酸化カルシウムが多すぎると粘性が増加し、粉碎機からの混合物を回収しづらくなるし、また有機溶媒が多すぎても消化反応時に有機溶媒を気化させるのが困難になり、また水酸化カルシウムの乾燥粉体を得ることが困難になる。この酸化カルシウムと有機溶媒の混合処理は、通常 40℃以下、好ましくは 30℃以下の温度で行われる。混合処理温度が 40℃を超えると粘性が増加する。混合機としては、すき刃型ミキサー、単一パドルスクリュミキサー、二重パドルスクリュミキサー、コーレスミキサーなどが挙げられる。この酸化カルシウムと有機溶媒の混合物は、通常スラリー状である。

【0008】 この混合物の湿式粉碎は、通常の湿式粉碎機を用いて通常 40℃以下、好ましくは 10～30℃の範囲の温度で行われる。この温度が 40℃を超えると粘性が増加する。湿式粉碎機としては、コーレスミキサーやアトライター、サンドグラインダー、ダイノミル、

ダイヤモンドファインミルのようなメディア攪拌型湿式微粉碎機などが挙げられる。このようにして酸化カルシウムがさらに細かく粉碎された懸濁液が得られる。この細粉碎された酸化カルシウムは、通常 $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の累積 50% 平均粒子径を有する。湿式粉碎は、一次粉碎及び二次粉碎の 2 段階で行うのが好ましい。この一次粉碎は通常粒度が $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ となるように、また二次粉碎は通常粒度が $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ となるように行われ、湿式粉碎機としては、例えば一次粉碎にコーレスミキサーが、二次粉碎にアトライターが用いられる。懸濁液の好適な調製としては、湿式粉碎後に分級を行って粗粒を除去するようにする。この分級は好ましくは液体サイクロンや篩いで分級される。本発明においては、さらにこのようにして得られた懸濁液に水を加え消化することが必要である。この懸濁液中の酸化カルシウムに対する水の使用割合は、好ましくは 40 重量%以下であり、特に $30 \sim 40$ 重量%の範囲で選ぶのがよい。水が多すぎると水分が残留し、水酸化カルシウム乾燥粉体が凝集する。水は清水が好ましいが、本発明の目的をそこなわない範囲で多少の不純分を含んでいても差し支えなく、工業用水で十分である。このような湿式粉碎は、消化とは別個の装置で行うのが好ましい。

【0009】消化においては、懸濁液と水とをよく混合して反応させるのが好ましく、例えば両者を所定割合でそれぞれ混合機に供給し、混合機中で均質に混合し、得られた混合懸濁液を消化機に供給し、消化反応を行うのが好ましい。この混合処理は通常 45°C 以下、好ましくは 30°C 以下の温度で行われる。混合処理温度が 45°C を超えると急激に発熱反応が起き、不均一状態のまま水酸化カルシウムとなり、粒子を微粒にできない。混合機としては、すき羽型ミキサー、単一パドルスクリーミキサー、二重パドルスクリーミキサーなどが挙げられる。

【0010】消化反応条件としては、反応温度が通常 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $75 \sim 90^\circ\text{C}$ 、反応時間が $0.1 \sim 3$ 時間、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 時間の範囲で選ばれる。

【0011】消化後については、好ましくはさらに熟成し、かつ加熱して水及び有機溶媒を気化させて除去するのがよい。例えば消化機の消化反応生成物を熟成機に供給するとともに、熟成機内を加熱する。この加熱は加熱不活性ガス及び／又は乾燥空気を連続的に供給するか、熟成機に付設したジャケットを、それに加熱蒸気を導通するなどして加熱蒸気で満たすことにより、室温で連続的に供給される不活性ガス及び／又は乾燥空気を加熱するなどして行われる。不活性ガスとしては、例えば窒素、アルゴンなどが用いられる。熟成機内への不活性ガス及び／又は乾燥空気の供給は、その供給量、熟成機の内温及び熟成機内の消化反応生成物の滞留時間を調整し

ながら行われ、この調整は、好ましくは、不活性ガス及び／又は乾燥空気の熟成機への供給量については消化反応生成物中の水酸化カルシウム 1kg 当たり $5 \sim 100$ リットル、好ましくは $5 \sim 50$ リットル、熟成機の内温については $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 115^\circ\text{C}$ 、熟成機内の消化反応生成物の滞留時間については $5 \sim 60$ 分、好ましくは $10 \sim 50$ 分とすることによって行われる。

【0012】このようにして水及びアルコールの気化、除去が行われる。この処理は連続的に行うのが好ましく、例えば不活性ガス及び／又は乾燥空気の供給を熟成機下部より行い、消化機上部及び／又は熟成機上部に設けたバグフィルターのようなフィルターや集塵機で不活性ガス及び／又は乾燥空気、粉塵、水及びアルコールを吸引除去する方法などが挙げられる。

【0013】また、熟成機内に供給される不活性ガス及び／又は乾燥空気により熟成機内のパージを同時に行うのが好ましい。

【0014】

【発明の効果】本発明方法によれば、反応活性に優れた水酸化カルシウム乾燥粉体が、その単粒子が細粒化され、かつ粗粒が混入することなく、簡単に効率よく工業的に得られ、また、さらに消化後熟成加熱して水やアルコールなどの所定有機溶媒の気化、除去処理を行うことにより、生成水酸化カルシウム中の水及び所定有機溶媒の含有率を大幅に低減させることができ、さらに加熱を不活性ガス及び／又は乾燥空気の吹き込みにより行うことによりアルコールの分圧が下がり、所定有機溶媒が気化しやすくなり、所定有機溶媒を高率で回収することができ、原価低減に役立つという顕著な効果を奏する。

【0015】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0016】実施例 1

ロータリーキルン炉で焼成し、ボールミルで乾式粉碎して調製した累積 50% 平均粒子径 $64 \mu\text{m}$ の酸化カルシウム 1000g に、エタノール 4000g を加え、コーレスミキサーで 6400rpm で 20 分間湿式粉碎し、 325 メッシュ篩で粗粒を除去して懸濁液を得た。懸濁液中の酸化カルシウム粉砕物は、累積 50% 平均粒子径 $1.25 \mu\text{m}$ であった。懸濁物の一部をヌッチェで固液分離して得た脱水ケーキを XRD により同定したところ、酸化カルシウムのピークしか確認できなかった。懸濁液 500g を消化機で 300rpm で攪拌しながら水 37g を加え、消化反応を行い、その後加熱し、 2 時間後に攪拌を停止し、水酸化カルシウム乾燥粉体を得た。この水酸化カルシウム乾燥粉体は、含水率 0.9% 、 BET $48\text{m}^2/\text{g}$ 、累積 50% 平均粒子径 $1.39 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 1 7 】 実施例 2

コーレスミキサーで 3 0 0 0 r p m で 5 分間湿式粉碎後にバッチ式メディア攪拌型湿式微粉碎機（三井三池製、アトライター 1 S）〔アルミナビーズ：径（ ϕ ） 1 . 0 mm〕で 3 0 分間湿式粉碎を行った以外は実施例 1 と同様にして懸濁液、さらには水酸化カルシウム乾燥粉体を得た。懸濁液中の酸化カルシウム粉碎物は累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 9 1 μ m の酸化カルシウムであり、得られた水酸化カルシウム乾燥粉体は、含水率 0 . 9 %、B E T 5 8 m²/g、累積 5 0 % 平均粒子径 1 . 1 2 μ m で

【 0 0 1 8 】 実施例 3

アトライター処理時間を 9 0 分間に変更した以外は実施例 2 と同様にして懸濁液、さらには水酸化カルシウム乾燥粉体を得た。懸濁液中の酸化カルシウム粉碎物は累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 6 5 μ m の酸化カルシウムであり、得られた水酸化カルシウム乾燥粉体は、含水率 0 . 8 %、B E T 6 4 m²/g、累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 8 9 μ m であった。

【 0 0 1 9 】 実施例 4

アルミナビーズをジルコニアビーズ（ ϕ 0 . 5 mm）に変更した以外は実施例 2 と同様にして懸濁液、さらには水酸化カルシウム乾燥粉体を得た。懸濁液中の酸化カルシウム粉碎物は累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 5 1 μ m の酸化カルシウムであり、得られた水酸化カルシウム乾燥粉体は、含水率 0 . 5 %、B E T 6 8 m²/g、累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 7 3 μ m であった。

【 0 0 2 0 】 実施例 5

アトライターを連続式攪拌型湿式微粉碎機（三菱重工社製、ダイヤモンドファインミル MDH - 1 2 型）（ジルコニアビーズ： ϕ 0 . 5 mm）に変更し、その処理時間を 3 分間に変更した以外は実施例 2 と同様にして懸濁液、さらには水酸化カルシウム乾燥粉体を得た。懸濁液中の酸化カルシウム粉碎物は累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 4 2 μ m の酸化カルシウムであり、得られた水酸化カルシウム乾燥粉体は、含水率 0 . 6 %、B E T 8 1 m²/g、累積 5 0 % 平均粒子径 0 . 6 6 μ m であった。

【 0 0 2 1 】 比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じ乾式粉碎した酸化カルシウムを 1 0 0 g 用い、これを消化機において 3 0 0 r p m で攪拌しながらエタノール 1 3 0 g を加え、2 0 分間攪拌し、累積 5 0 % 平均粒子径 6 . 5 0 μ m の酸化カルシウムからなる湿式攪拌物を得た。これに水 3 7 g を加え、消化反応を行い、その後加熱し、2 時間後に攪拌を停止し、水酸化カルシウム乾燥粉体を得た。この水酸化カルシウム乾燥粉体は、含水率 0 . 8 %、B E T 3 8 m²/g、累積 5 0 % 平均粒子径 5 . 2 5 μ m であった。

【 0 0 2 2 】 以上より、乾式粉碎酸化カルシウムをそのまま用いて消化させた比較例では得られる水酸化カルシウムの平均粒子径が大きすぎるのに対し、乾式粉碎酸化カルシウムを湿式粉碎してから消化させた本発明の実施例ではいずれも生成水酸化カルシウムの平均粒子径が比較例の数分の 1 に小さくなっていることが分る。